

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-087704

(43)Date of publication of application : 31.03.1997

(51)Int.Cl. B22F 3/11

(21)Application number : 07-249899

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 27.09.1995

(72)Inventor : HOSHINO KOJI
MAYUZUMI YOSHIYUKI
KONO TORU

(54) PRODUCTION OF POROUS SINTERED METALLIC PLATE**(57)Abstract:****PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a method for producing a porous sintered metallic plate having a large degree of freedom in metal compsn. and a large specific surface area.**SOLUTION:** The porous sintered metallic plate is produced by a slurry preparing stage for preparing a foamable slurry contg. metallic powder, a molding stage for molding the foamable slurry to a planar form, a drying stage for drying a planar molding and a sintering stage for sintering the dried planar molding. In such a case, the foamable slurry is compounded with a foaming agent, water-soluble resin binder and surfactant. A doctor blade method is suitable for the molding method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.01.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3535282

[Date of registration] 19.03.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-001894

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 07.02.2002

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3535282号
(P3535282)

(45) 発行日 平成16年6月7日(2004.6.7)

(24) 登録日 平成16年3月19日(2004.3.19)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

B 2 2 F 5/00

B 2 2 F 5/00

K

Z

請求項の数4(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-249899

(22) 出願日 平成7年9月27日(1995.9.27)

(65) 公開番号 特開平9-87704

(43) 公開日 平成9年3月31日(1997.3.31)

審査請求日 平成11年9月29日(1999.9.29)

審判番号 不服2002-1894(P2002-1894/J1)

審判請求日 平成14年2月7日(2002.2.7)

(73) 特許権者 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 星野 孝二

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三

菱マテリアル株式会社総合研究所内

(72) 発明者 黛 良亨

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三

菱マテリアル株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100094053

弁理士 佐藤 隆久

合議体

審判長 沼沢 幸雄

審判官 吉水 純子

審判官 後藤 政博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質焼結金属板の製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属粉末及び加熱下で気化する発泡剤を含む発泡性スラリーを調製するスラリー調製工程と、
該発泡性スラリーを薄い板状に成形する成形工程と、
該成形工程で得られた板状成形体を湿度が65%以上、
温度が28～65℃の雰囲気下にて乾燥させない状態で
発泡させる発泡工程と、
該発泡工程で発泡した板状成形体を乾燥する乾燥工程と、
該乾燥工程で乾燥した板状成形体を焼成する焼成工程と
を有することを特徴とする多孔質焼結金属板の製造方法。

【請求項2】 発泡性スラリーが、発泡剤、水溶性樹脂結合剤、及び界面活性剤を含有する請求項1記載の多孔質焼結金属板の製造方法。

2

【請求項3】 成形工程がドクターブレード法である請求項1または2に記載の多孔質焼結金属板の製造方法。

【請求項4】 ドクターブレード法が、互いに所定間隔を隔てた2枚のドクターブレードを用いる請求項3記載の多孔質焼結金属板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フィルター、二次電池電極の基板等に用いられるスポンジ状の多孔質焼結金属板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、電池の電極、各種フィルター、触媒の担体などには、三次元網状骨格を有する気孔率の高い多孔質金属板が用いられている。このような多孔質金属板の製造方法としては、従来、導電化した発泡

ウレタンフォームなどにメッキを施した後、焼成する方法（特開平4-002759号公報）、接着剤を塗着した発泡ウレタンフォーム等に金属粉末を付着させた後、焼成する方法（特開平3-188203号公報）、微細水溶性結晶体を充填した容器内に低融点金属を加圧注入して凝固させた後、水溶性結晶体を水洗して除去することによって空隙を形成する方法（特開昭59-001651号公報）等の方法が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、メッキや洗い流す方法では、金属組成の自由度がなく、用途が限定される。また、樹脂フォームにメッキや金属粉末を付着させる方法では、骨格に樹脂が消失した中空が生じ、有効な空間体積が不十分である。更に、従来方法では、100 μ mより小さい孔径の多孔質構造が得にくく、比表面積が小さいという問題がある。

【0004】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、金属組成の自由度が大きく、かつ比表面積が大きい多孔質焼結金属板を製造する方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するため、次の多孔質焼結金属板の製造方法を提供する。

(1) 金属粉末及び加熱下で気化する発泡剤を含む発泡性スラリーを調製するスラリー調製工程と、該発泡性スラリーを薄い板状に成形する成形工程と、該成形工程で得られた板状成形体を湿度が65%以上、温度が28～65℃の雰囲気下にて乾燥させない状態で発泡させる発泡工程と、該発泡工程で発泡した板状成形体を乾燥する乾燥工程と、該乾燥工程で乾燥した板状成形体を焼成する焼成工程とを有することを特徴とする多孔質焼結金属板の製造方法。

(2) 発泡性スラリーが、発泡剤、水溶性樹脂結合剤、及び界面活性剤を含有する上記(1)記載の多孔質焼結金属板の製造方法。

(3) 成形工程がドクターブレード法である上記(1)または(2)に記載の多孔質焼結金属板の製造方法。

(4) ドクターブレード法が、互いに所定間隔離間した2枚のドクターブレードを用いる上記(3)記載の多孔質焼結金属板の製造方法。

【0006】本発明の多孔質焼結金属板の製造方法は、従来と全く異なり、金属粉末及び加熱下で気化する発泡剤を含む発泡性スラリーを調製し、これを薄い板状に成形し、湿度が65%以上、温度が28～65℃の雰囲気下にて乾燥させない状態で発泡させ、しかる後に、乾燥、焼成して得るものである。金属粉末は、発泡性スラリー中で、微細な気泡を構成する薄い液体壁に集まる。そして、これを乾燥すると、水溶性樹脂結合剤（バインダー）と共に気泡の形状を維持しながら固化し、これを

焼成すると、結合剤が消失すると共に、金属粉末同士が焼結し、気泡形状を持った発泡状の三次元網状構造を有する多孔質焼結金属板が得られるのである。

【0007】従って、金属粉末は、粉末化できると共に、焼結可能な全ての金属が使用可能であるので、多種類のものを選定できると共に、多種類の金属を混合することも可能であり、組成の自由度は非常に高い。また、多孔質焼結金属板を構成する三次元網状構造体は、金属粉末が焼結したものであるもので、骨格自体が多孔性であり、このため、比表面積は非常に大きいものとなる。

【0008】かかる発泡性スラリーを板状に成形する場合、微細な気泡を維持しながら薄い板状に形成できるドクターブレード法が適している。この場合、2枚刃のブレードを用いることにより、ブレード間で大きな気泡が抜けて良好な成形体を得られる。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について具体的に説明する。本発明の多孔質焼結金属板の製造方法は、図1のフローチャートに示すように、発泡性スラリー調製工程、成形工程、発泡工程、乾燥工程、脱脂工程、焼結工程により製造することができる。

【0010】まず、発泡性スラリーの調製は、例えば金属粉末、水溶性樹脂結合剤、発泡剤、界面活性剤、水等を含有するスラリーを調製する。ここで、金属粉末の種類には限定はなく、例えばニッケル、銅、鉄、SUS、クロム、コバルト、金、銀等の焼結する金属及び合金全てが使用可能である。金属粉末の粒径は、平均粒径が500 μ m以下、特に0.5～100 μ mの範囲が好ましい。平均粒径が0.5 μ mより小さいと、気孔率が小さくなる場合があり、一方、平均粒径が500 μ mより大きいと、できあがる多孔質焼結金属板の強度が弱くなりすぎる場合がある。金属粉末のスラリー中における配合量は、5～80%（重量%、以下同様）、特に30～80%の範囲が望ましい。

【0011】水溶性樹脂結合剤は、スラリーを乾燥させたときに多孔質成形体の形状を保持させる働きを有する。また、スラリーの粘度調整剤としても機能する。水溶性樹脂結合剤としては、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースアンモニウム、エチルセルロース、ポリビニルアルコール等を例示することができる。水溶性樹脂結合剤の配合量は、0.5～20%、特に2～10%の範囲が好ましい。0.5%より配合量が少ないと、乾燥成形体の強度が弱く、ハンドリングに差し支える場合があり、一方、20%より多いと、粘度が高くなりすぎて成形が困難になる場合がある。

【0012】発泡剤は、ガスを発生して気泡を形成することができるように、揮発性の有機溶剤などを選択することができる。揮発性の有機溶剤としては、例えば炭素数5～8の炭化水素系有機溶剤を挙げることができる。

このような有機溶剤は常温で液体であり、揮発性で、スラリー中においては界面活性剤の作用でミセルを形成し、加熱下で気化して微細な気泡を形成する。炭素数5～8の炭化水素系有機溶剤としては、例えばペンタン、ネオペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、イソヘプタン、ベンゼン、オクタン、トルエン等を挙げることができる。発泡剤の配合量は、0.05～10%、特に0.5～5%の範囲が好ましい。0.05%より少ない配合量では、気泡の発生が不十分になり、気孔率が高くない場合があり、一方、10%より配合量を多くすると、ミセルが大径化し、これに伴い成形体中に形成される気泡も大径化するため、得られる成形体及び焼結体の強度が低下する場合がある。

【0013】界面活性剤は、発泡状態を安定化し、発泡剤のミセルを形成する作用があり、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、アルカンスルホン酸塩等のアニオン系界面活性剤、ポリエチレングリコール誘導体、多価アルコール誘導体等の非イオン系界面活性剤等を例示することができる。界面活性剤の配合量は、0.05～5%、特に0.5～3%の範囲が好ましい。0.05%より配合量が少ないとミセルの形成が不安定となり、微細な気泡を保つことが困難になる場合があり、一方、5%より多いとそれ以上の効果が見られない場合がある。

【0014】本発明にかかる発泡性スラリーには、以上の成分以外に、可塑剤、気孔形成促進用可燃剤等を配合することができる。可塑剤は、成形体に可塑性を付与するためのもので、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール、鰯油、菜種油、オリーブ油などの油脂、石油エーテル等のエーテル類、フタル酸ジエチル、フタル酸ジNブチル、フタル酸ジエチルヘキシル、フタル酸ジオクチル、ソルビタンモノオレート、ソルビタントリオレート、ソルビタンパルミテート、ソルビタンステアレートなどのエステル類等を例示することができる。可塑剤の配合量は、0.1～15%、特に2～10%の範囲が好ましい。配合量が0.1%より少ないと、可塑作用が不十分になる場合があり、一方、15%より多いと、成形体の強度が不十分になる場合がある。

【0015】また、気孔形成促進用可燃剤は、乾燥成形体の焼成時に、消失させることによって、気孔の形成を促進するためのものである。従って、粉末、繊維状などの形状を保ち、焼成時に消失するものを選定することができる。具体的には、0.1～200 μ m程度の粉末状のもの、長さが200 μ m以下、好ましくは30～120 μ m程度の繊維状のものがよい。材料としては、パルプ、綿、糸くず、コーンスターチ、カルボキシメチルセルローズ、非水溶性セルローズ繊維、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン

樹脂などを例示することができる。

【0016】本発明にかかる発泡性スラリーは、上記成分を混合することによって得ることができる。この場合、混合順序に制限はないが、混合中はできる限り発泡を制限するために、発泡剤は最後に混合することが好ましい。なお、スラリーが発泡するとスラリーの粘度が低下して成型性が悪くなるが、発泡剤を添加してからスラリーが発泡するまでの時間は、発泡剤の種類、添加量、及び温度でコントロールが可能であり、これを適度にコントロールし、流動性があるうちに成形することができる。また、スラリーの粘度は、20℃で、20000cps～70000cpsの範囲、特に、30000～55000cpsの範囲が好ましい。20000cpsより粘度が低いと、乾燥時に発泡構造が崩壊する場合があり、一方、70000cpsより粘度が高いと、粘性が大きくなりすぎて成形が困難になる場合がある。

【0017】次に、このように調製した発泡性スラリーを板状に成形する。成形方法には、特に制限はないが、ドクターブレード法が適している。ドクターブレード装置の概要を図2に示す。この装置は、キャリアシート10が巻かれた第1ロール20と、これから送り出されたキャリアシート10を巻き取る第2ロール21とを具備し、これら第1ロール20と第2ロール21間を搬送するキャリアシート10がいわばベルトコンベヤーの働きをする。そして、第1ロール20側から第2ロール21側に、順にスラリー溜30、発泡ゾーン40、乾燥ゾーン50が設けられている。スラリー溜30は、第1ロール20近傍のキャリアシートの上面に接して四角箱状であり、このスラリー溜30のキャリアシート進行方向側の壁は、キャリアシートと調整可能な間隙を持って離間するドクターブレード60が設けられ、成形体の厚さは、このドクターブレード60とキャリアシート10との間の間隙で調整する。スラリー溜30に調製した発泡性スラリーSを入れ、キャリアシート10を搬送させると、発泡性スラリーSは、ドクターブレード60とキャリアシート10の間隙から押し出されて所定の厚さを持った板状成形体1Aに成形され、この板状成形体1Aはキャリアシート10に運ばれて次の発泡ゾーン40に移動する。

【0018】また、ドクターブレード60として、図3に示すような、二枚刃のブレードを用いることが好ましい。これは、2枚の刃の間隙から大きい泡が除かれ、2枚目のブレードとキャリアシートとの間隙から押し出されてくる板状成形体に大きな泡が入らないこと、発泡性スラリーを入れた高さによらず成形体の厚さを均一にできるという知見による。この場合、キャリアシート10下流側の1枚目の第1ブレードB1の刃先とキャリアシートとの間隙G1は、第2ブレードB2の刃先のキャリアシートとの間隙G2より大きくすることが好ましい。また、第1ブレードB1と第2ブレードB2の間隙D

は、例えば5～20mm程度とすることが好ましい。更に、第2ブレードB2のキャリアシート10との間隙G2は、0.2～2mmの範囲が適当である。

【0019】発泡ゾーンは、成形体を乾燥させる前に、十分に発泡を完了させる工程である。成形直後に乾燥させると、成形体表面が先に乾燥され、表皮が生じた状態になり、成形体内部の発泡や水分の蒸発が妨げられて、発泡が不均一になる場合がある。このため、成形工程と乾燥工程の間に、発泡工程を設けることが好ましい。

【0020】発泡の条件は、発泡と同時に乾燥させると、成形体表面に亀裂が生じやすいので、発泡中はできる限り乾燥を防止するため、高湿度の雰囲気下で行うことが好ましい。具体的には、例えばスラリー粘性が35000cps以上の時、湿度は65%以上、好ましくは湿度は80%以上である。湿度が65%より低いと、乾燥時に成形体表面に割れが入るおそれがある。発泡温度は15～65℃、特に28～40℃の範囲が好ましい。発泡温度が15℃より低いと、発泡に例えば2時間以上かかる場合があり、65℃を超えると成形体が発泡しすぎて成形体が崩壊する場合がある。発泡時間は、通常10～45分の範囲である。

【0021】発泡成形体1Bは、発泡ゾーン40に続いて乾燥ゾーン50に搬送され、ここで乾燥される。乾燥前の気泡は、水膜が存在することによって維持されている。このとき、スラリーは気泡と気泡との界面に凝集し、骨格構造（発泡体構造）を形成する。そのままの状態では水膜が割れると骨格を形成しているスラリーが流動し、骨格構造が崩壊してしまう。そのような崩壊が起こらないように乾燥すれば、発泡体構造の成形体を得ることができる。できる限り骨格構造の崩壊を生じさせないように乾燥するためには、速やかに乾燥させる。これには遠赤外線乾燥が適している。また、スラリー中の水分がほんの少し蒸発すると粘性が著しく増大するようなスラリー組成としておくことが好ましい。

【0022】乾燥工程の具体的な条件は、例えば遠赤外線を用い、ヒーター温度120～180℃、雰囲気温度40～80℃、乾燥時間20～120分の条件を採用することができる。これにより、板状の乾燥成形体1Cを得ることができる。この乾燥成形体1Cの厚さは、発泡により、通常、図3、G2の高さの3～8倍の厚さになる。図2に示したドクターブレード装置では、乾燥成形体1Cを乗せたキャリアシート10を下側直角方向に折曲させながら搬送させることで、乾燥成形体（グリーン体）1Cとキャリアシート10とを分離している。続いて乾燥成形体1Cは、カッター70により所定の長さ毎に切断され、次の焼成工程に送られる。なお、説明では、成形工程、発泡工程及び乾燥工程を連続で行う例を説明したが、これらの工程をそれぞれ別個の装置を用いても良いことは勿論である。

【0023】焼成工程は、2段階の工程とすることが好ましい。第1段階は脱脂と呼ばれ、有機物（バインダー等）を揮散させる工程であり、第2段階は、金属粉末を焼結させる工程である。また、これらの工程は連続とすることができる。脱脂工程は、例えば空気雰囲気下あるいは水素ガスなどの還元ガス雰囲気下で、300～700℃程度の温度で10～60分の時間焼成することができる。また、焼結工程は、製造する金属の種類に応じて、アンモニア分解ガス雰囲気、水素ガスのような還元性雰囲気下、あるいは真空中、さらには空気中の雰囲気下で、800～1400℃程度の温度で20～120分間焼成することが好ましい。脱脂・焼結時に、体積が約20%収縮するので、脱脂、焼結は、グラファイト板などの滑りのよい敷板に乗せて行うことが好ましい。焼結工程後、スキンプラス圧延などで厚さを変えても良い。

【0024】かくして表面積の大きい、三次元網状骨格構造を有するスポンジ状の多孔質焼結金属板を得ることができる。かかる多孔質焼結金属板は、図4に示すように、スラリーの調製方法、発泡方法、乾燥方法、焼成方法等の違いにより、例えば図4（A）に示すような泡一層、（B）に示すような閉気孔構造、（C）に示すような表面が開口した構造、（D）に示すような表面が開口した構造など種々の細孔構造とすることが可能である。

【0025】かかる多孔質焼結金属板は、三次元網状骨格が金属粉末の焼結体であるので、骨格自体が多孔質である。このため、表面積が非常に大きく、例えばBET比表面積が300～1500cm²/cm³の範囲である。また、発泡体の孔径が非常に小さく、100μm未満の孔径を有するものを容易に得ることができ、具体的には、平均孔径が60～600μmの範囲のもので、気孔率が90～98容量%のものを製造することができる。

【0026】本発明方法により得られる多孔質焼結金属板は、上記特徴を有するため、例えばアルカリ二次電池の電極の活物質保持材、水電解電極、石油暖房機器の灯油噴霧化部材、磁気シールドパッキン、爆薬を使用するエアクッションの気体膨張緩衝材、吸音材、浄化機の水電解フィルター、空気浄化機の静電フィルター、エンジン排ガスのオイルミストフィルター、石油ストーブなどの燃焼機器の脱臭触媒、高温排気集塵フィルター、アルミニウムを気孔中に高圧充填した複合材（CRM）の基材、工業用触媒、担体等の有用な用途を有する。

【0027】

【実施例】以下、具体的に本発明の実施例について説明する。金属粉末、水溶性樹脂結合剤（バインダー）、発泡剤及び界面活性剤を表1に示す配合組成（重量%）にて調製した。

【0028】

【表1】

	配合成分	実施例1	実施例2
金属粉末	純Ni (平均粒径10 μm)	60	—
	SUS (平均粒径12 μm)	—	60
発泡剤	n-ヘキサン	1.8	1.8
水溶性樹脂結合剤	HPMC	6.5	6.5
	MC	3.5	3.5
界面活性剤	DBS	2.0	2.0
可塑剤	グリセリン	2.5	2.5
水		残り	残り

* HPMC : ヒドロキシプロピルメチルセルロース

MC : メチルセルロース

CMCA : カルボキシメチルセルロースアンモニウム

DBS : ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

このように調製した発泡性スラリーを、図3に示したようなドクターブレード装置(2枚刃)を用いて板状成形体を得た。この場合、第1ブレードのゲート高さは、0.8mm、第2ブレードのゲート高さを0.6mmに調整し、キャリアシートの送り速度を20cm/minの条件で行った。

【0029】次に、成形体を表2に示す温度及び湿度に設定した恒温恒湿装置に入れ、同表に示す時間保持して成形体を発泡させた。その後、ヒータ温度160℃に設定した遠赤外線乾燥機を用いて乾燥させて乾燥成形体(グリーン体)を得た。次いで、この成形体をグラファイト板上に乗せ、空気中、450℃で30分間保持して脱脂した。次いで、表2に示す条件で焼結して発泡構造を有する多孔質焼結金属板を得た。焼結によって、焼結体は、全体にグリーン体よりも長さで約20%収縮していた。

【0030】また、得られたそれぞれの多孔質焼結金属板の一部を樹脂埋めし、断面を研磨し、画像解析装置を

用いて気孔径及び気孔率を測定すると共に、BET法で比表面積を測定した。測定結果を表2に併記する。また、比較のために、市販のポリウレタンフォームの片面側(内面側)に厚さ0.5 μm の厚さでニッケルを蒸着して前記ポリウレタンフォームに導電性を付与した後、硫酸ニッケル水溶液中に浸漬し、陰極として1A/dm²の電流密度でニッケル電気メッキを施し、前記ポリウレタンフォームの貫通孔表面に平均厚さ75 μm のニッケルメッキを層を形成し、次いでこれを水素気流中、温度1100℃に0.5時間保持させてポリウレタンフォームを消失させた。得られた多孔質焼結金属板は、直径50mm、長さ100mmの寸法を有していた。この多孔質焼結金属板について、上記と同様に、気孔径、気孔率、BET比表面積を測定した。結果を表2に併記する。

40 【0031】

【表2】

11

12

		実施例 1	実施例 2	比較例
発泡条件	湿度 (%)	95	90	—
	温度 (℃)	35	30	—
	保持時間 (min)	15	30	—
焼結条件	雰囲気	N ₂ -5% H ₂	H ₂	H ₂
	温度 (℃)	1150	1200	1100
	保持時間 (時間)	3	1	0.5
焼結体	厚さ (mm)	1.8	2.0	—
	平均気孔径 (μm)	250	300	290
	気孔率 (%)	95.9	96.5	95
	比表面積 (cm ² /cm ³)	750	810	41

【0032】

【発明の効果】本発明の多孔質焼結金属板の製造方法によれば、金属組成の自由度が高く、比表面積が大きな発泡構造の多孔質焼結金属板を容易にかつ確実に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の多孔質焼結金属板の製造工程を示すフローチャートである。

【図2】ドクターブレードの概略構造を示す断面図である。

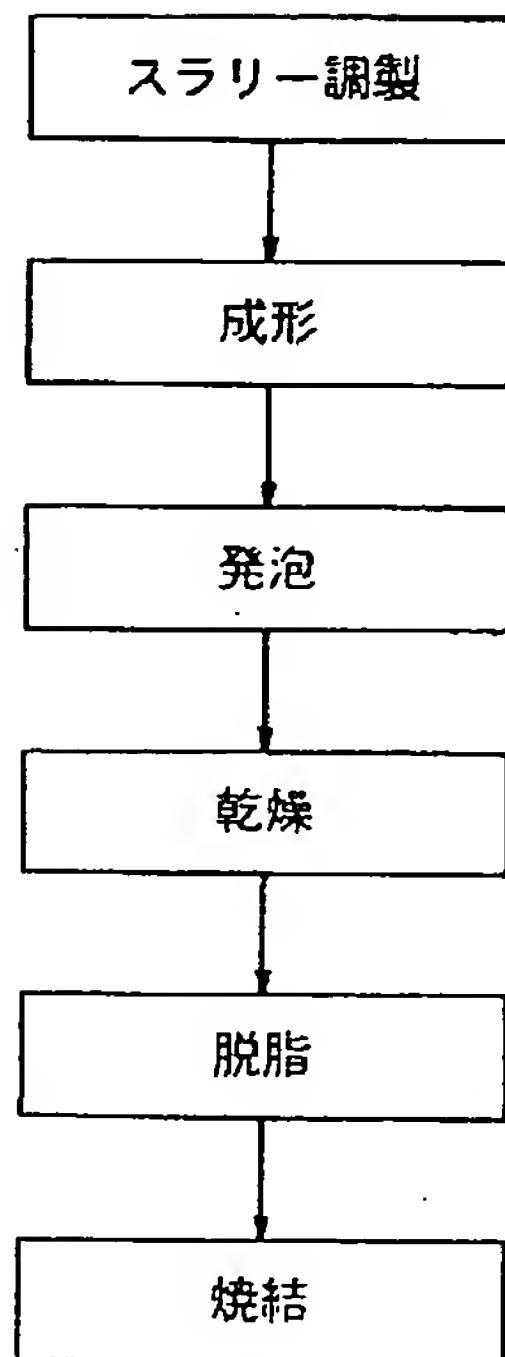
【図3】2枚刃のドクターブレードを示す概略断面図である。

【図4】本発明方法により得られた多孔質焼結金属の発泡構造の例を示す概略断面図である。

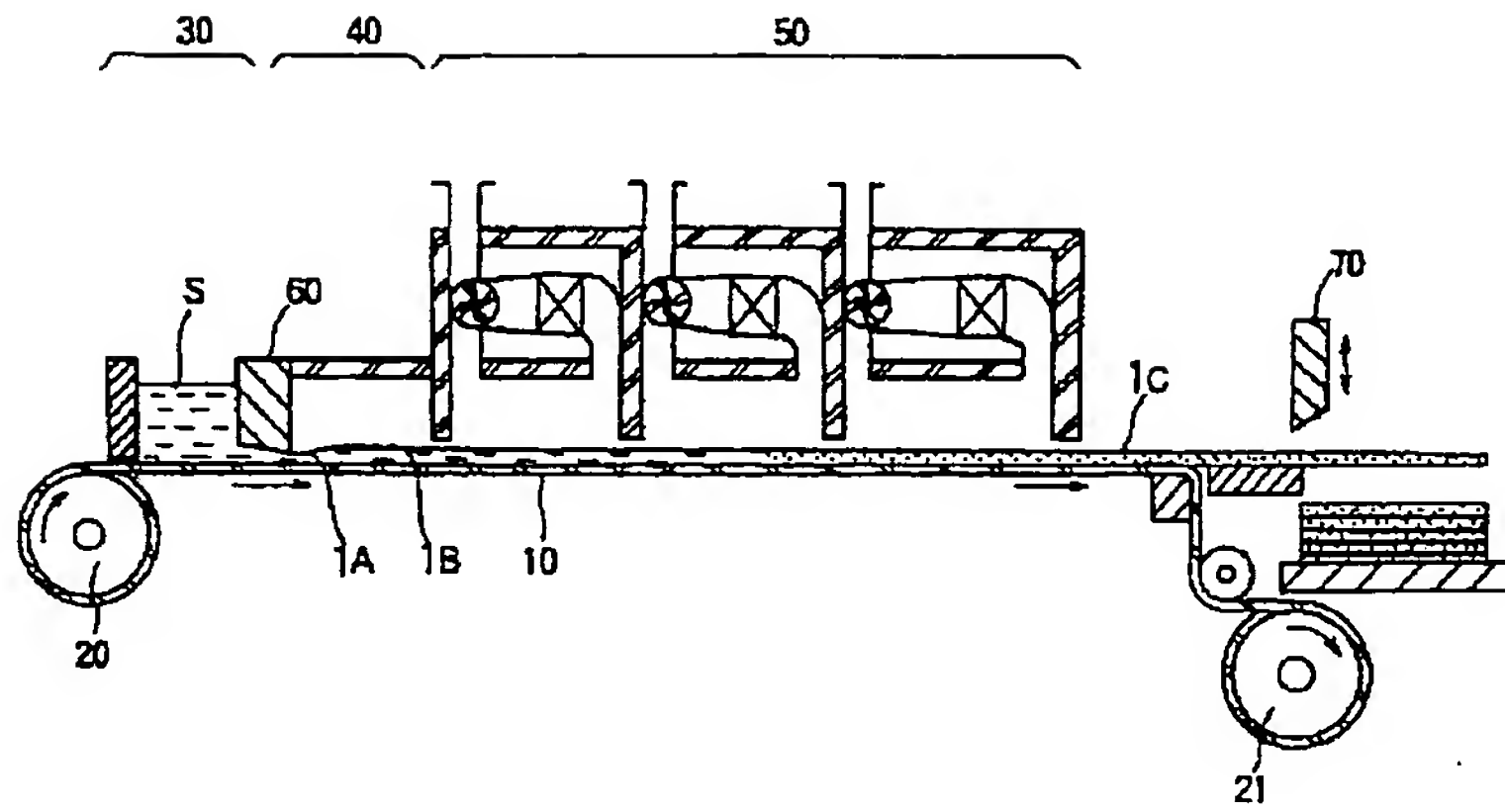
30 【符号の説明】

S	スラリー
1A	成形体
1B	発泡体
1C	乾燥成形体

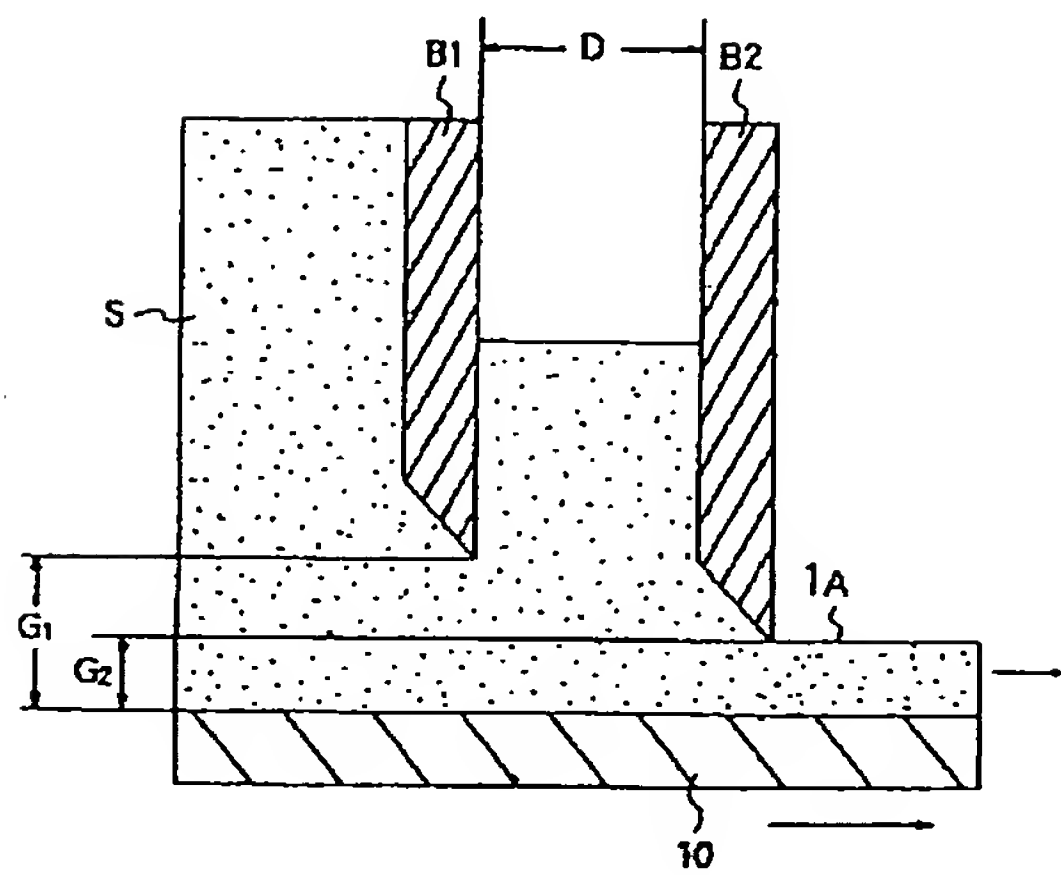
【図1】



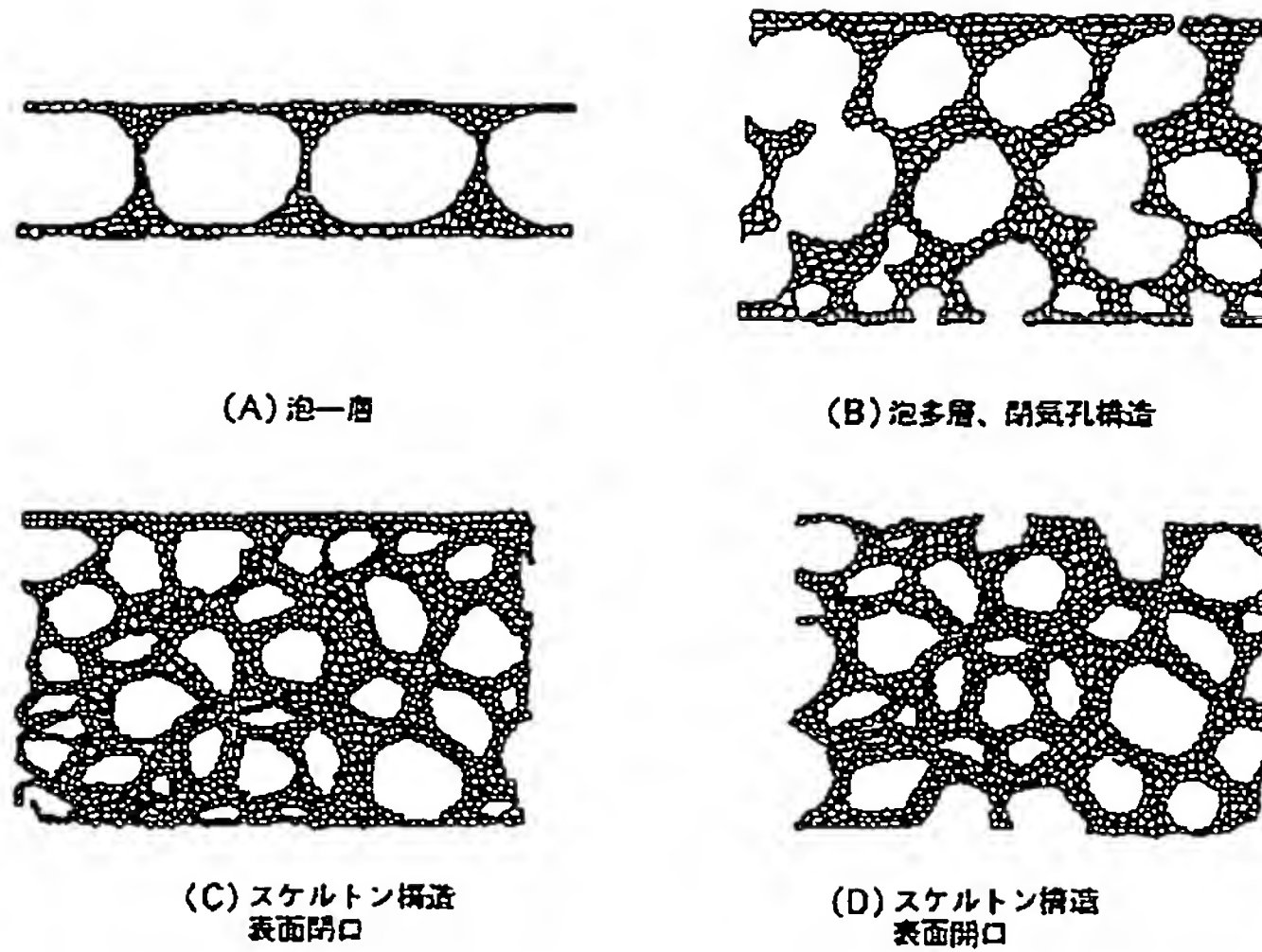
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 河野 通
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三
菱マテリアル株式会社総合研究所内

(56)参考文献 特開 昭56-13404 (J P, A)
特開 平3-42196 (J P, A)
特開 昭63-247004 (J P, A)
特開 平5-301205 (J P, A)
特開 昭53-103539 (J P, A)
特開 昭60-65464 (J P, A)
特開 平5-3033 (J P, A)
特開 昭53-103538 (J P, A)
特表 平7-501307 (J P, A)

(58)調査した分野(Int. Cl. 7, D B 名)

B22F 5/00